

UNCROSSLINKABLE ADHESIVE COMPOSITION AND METHOD OF PRODUCING THE SAME, AND ADHESIVE SHEET

Publication number: JP2003096421 (A)
Publication date: 2003-04-03
Inventor(s): INOUE TETSUO; MOROISHI YUTAKA; DOI TOMOKO +
Applicant(s): NITTO DENKO CORP +
Classification:
- **international:** *C09J7/02; C09J153/00; C09J7/02; C09J153/00;* (IPC1-7): C09J153/00; C09J7/02
- **European:**
Application number: JP20010290307 20010925
Priority number(s): JP20010290307 20010925

Abstract of JP 2003096421 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an uncrosslinkable adhesive composition that mainly comprises a block copolymer of the polystyrene components and the polyacrylic components, shows good adhesive properties at room temperature and can easily variate the adhesive composition.
SOLUTION: Styrene monomers and acrylic monomers are subjected to the living radical polymerization in a proper sequential monomer order by using a polymerization initiator in the presence of a transition metal and its ligand to produce the block copolymers of the A-B type or A-B-A type where A is the styrene polymer block and B is the acrylic polymer block. The number- average molecular weight of the total polymer is $\geq 70,000$, the styrene polymer block A amounts to 5-45 wt.% based on the total polymer and the glass transition point of the single block polymer of the acrylic monomer is ≤ -20 deg.C. The block copolymer is directly used as a main component for the adhesive without crosslinking.

.....
Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-96421

(P2003-96421A)

(43)公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 9 J 153/00		C 0 9 J 153/00	4 J 0 0 4
7/02		7/02	Z 4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-290307(P2001-290307)

(22)出願日 平成13年9月25日(2001.9.25)

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 井上 徹雄

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 諸石 裕

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74)代理人 100079153

弁理士 林▲ぎ▼元 邦夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非架橋型粘着剤組成物およびその製造方法と粘着シート

(57)【要約】

【課題】 室温で良好な粘着特性を示し、かつ粘着剤組成のバリエーション化が容易である、スチレン系ポリマー成分とアクリル系ポリマー成分とのブロック共重合体を主剤成分とした非架橋型粘着剤組成物を提供する。

【解決手段】 スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を使用して、適宜のモノマー順にリビングラジカル重合することにより、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B型またはA-B-A型ブロック共重合体であって、全体の数平均分子量が7万以上で、スチレン系ポリマーブロックAが全体の5～40重量%を占め、アクリル系ポリマーブロックBを構成するアクリル系モノマーの単独重合体のガラス転移温度が-20℃以下であるブロック共重合体を生成し、これを架橋処理しないでそのまま粘着剤の主剤成分として使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B型またはA-B-A型のブロック共重合体であって、全体の数平均分子量が7万以上で、スチレン系ポリマーブロックAが全体の5～40重量%を占め、アクリル系ポリマーブロックBを構成するアクリル系モノマーの単独重合体のガラス転移温度が -20°C 以下であるブロック共重合体を含むことを特徴とする非架橋型粘着剤組成物。

【請求項2】 スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を使用して、適宜のモノマー順にリビングラジカル重合することにより、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B型またはA-B-A型ブロック共重合体であって、全体の数平均分子量が7万以上で、スチレン系ポリマーブロックAが全体の5～40重量%を占め、アクリル系ポリマーブロックBを構成するアクリル系モノマーの単独重合体のガラス転移温度が -20°C 以下であるブロック共重合体を生成することを特徴とする非架橋型粘着剤組成物の製造方法。

【請求項3】 支持体上に請求項1に記載の非架橋型粘着剤組成物からなる層を設けたことを特徴とする粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B型またはA-B-A型ブロック共重合体を含む非架橋型粘着剤組成物とその製造方法に関し、また上記の非架橋型粘着剤組成物をシート状やテープ状の形態とした粘着シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、包装用粘着テープ、塗装用マスク用粘着テープ、生理用品用粘着テープ、紙オムツ固定用粘着テープおよび粘着ラベルなど、圧着する程度で簡単に接着することが要求される用途に対して、溶剤型、エマルジョン型、ホットメルト型などの粘着剤が用いられている。

【0003】溶剤型の粘着剤としては、アクリル系やゴム系などが知られているが、近年、乾燥効率や省エネルギー性および作業環境の面から、溶剤の使用量をできるだけ削減することが要望されている。この要望に対して、ポリマー重合時の溶剤の使用量を少なくすると、発生する重合熱の制御の点から、安全性に問題があった。また、エマルジョン型の粘着剤では、ポリマー粒子が水中に分散しているため、粘着剤層の形成に際して、最終的に水分を除去する必要があるため、乾燥効率や省エネルギー性の理由で、やはり問題があった。

【0004】ホットメルト型の粘着剤は、溶剤型やエマ

ルション型の粘着剤に比べて、安全性や経済性などの面ですぐれており、たとえば、SIS（スチレン-イソブレン-スチレン）系ブロック共重合体、SBS（スチレン-ブタジエン-スチレン）系ブロック共重合体、SEBS（スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン）系ブロック共重合体などを主成分としたものが知られている。これらのブロック共重合体を使用したものは、スチレン部分がブロック的に導入されていることにより、架橋処理しなくても、室温において良好な粘着特性を発揮するため、ホットメルト型粘着剤として、幅広く使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来のホットメルト型の粘着剤は、各ブロック共重合体の分子内に種々の官能基や側鎖を導入するのが容易ではなく、粘着剤組成にバリエーションをもたせることができなかった。これに対し、通常、透明性、耐候性、耐熱性などにすぐれるアクリル系の粘着剤にあっては、アクリル系モノマーとして種々の官能基や側鎖を有するものを用いることにより、粘着剤組成にバリエーションをもたせることができるという利点を有している。

【0006】しかるに、アクリル系ポリマーの合成に際して、スチレン系モノマーをランダムに共重合させることはできても、ブロック的に共重合させることは、公知のラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法などのいずれの重合法によっても、技術的な理由で、困難であり、このため、架橋処理を施さずに、室温において良好な粘着特性を発揮させることはできなかった。

【0007】本発明は、このような事情に照らし、スチレン系ポリマー成分とアクリル系ポリマー成分とのブロック共重合体を、無溶剤または少量の溶剤の存在下、安全性に問題を生じることなく容易に生成して、これを粘着剤に応用することにより、従来のエマルジョン型のような経済性の問題、つまり水分除去のための乾燥効率や省エネルギー性などの問題を起こさず、かつ架橋処理を施さずに、室温において良好な粘着特性を発揮させることができ、アクリル系ポリマー成分の導入に基づいた粘着剤組成のバリエーション化も容易である非架橋型粘着剤組成物とその製造方法および粘着シートを提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的に対し、鋭意検討した結果、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを、特定の活性化剤および重合開始剤を用いて、リビングラジカル重合させる方法によると、従来では適当な合成法が知られていなかった、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B型またはA-B-A型ブロック共重合体を、無溶剤または少量の溶剤の存在下重合熱の制御などの安全性の問題を生じることなく、容易に生成でき、

その際、全体の分子量、スチレン系ポリマーブロックAの重量比率、アクリル系モノマーの単独重合体のガラス転移温度を特定範囲に規制すると、このブロック共重合体をこれに架橋処理を施さずにそのまま粘着剤の主剤成分として使用して、粘着力と凝集力を十分に満足する、すぐれた粘着特性を発揮させることができ、これにより従来のエマルジョン型のような経済性の問題を生じることがなく、またアクリル系モノマーの選択によって粘着剤組成のバリエーション化も容易である非架橋型粘着剤組成物が得られることを知り、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明は、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B型またはA-B-A型のブロック共重合体であって、全体の数平均分子量が7万以上で、スチレン系ポリマーブロックAが全体の5～40重量%を占め、アクリル系ポリマーブロックBを構成するアクリル系モノマーの単独重合体のガラス転移温度が -20°C 以下であるブロック共重合体を含有することを特徴とする非架橋型粘着剤組成物に係るものである。

【0010】また、本発明は、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を使用して、適宜のモノマー順にリビングラジカル重合することにより、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B型またはA-B-A型ブロック共重合体であって、全体の数平均分子量が7万以上で、スチレン系ポリマーブロックAが全体の5～40重量%を占め、アクリル系ポリマーブロックBを構成するアクリル系モノマーの単独重合体のガラス転移温度が -20°C 以下であるブロック共重合体を生成することを特徴とする非架橋型粘着剤組成物の製造方法に係るものである。

【0011】さらに、本発明は、支持体上に上記構成の非架橋型粘着剤組成物からなる層を設けたことを特徴とする粘着シートに係るものである。なお、本明細書において、上記の粘着シートには、通常幅の広い粘着シートだけでなく、通常幅の狭い粘着テープも含まれるものであり、さらに粘着ラベルなどの公知の各種の粘着製品も含まれるものである。

【0012】

【発明の実施の形態】リビングラジカル重合法に関しては、たとえば、(1) Pattenらによる報告、“Radical Polymerization Yielding Polymers with $M_w/M_n \sim 1.05$ by Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization” Polymer Preprinted, pp 575-6, No37 (March 1996)、(2) Matyjaszewskiらによる報告、“Controlled/Living Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process” Macromolecules 1995, 28, 7901-10 (October 15, 1995)、(3) 同著PCT/US96/03302, International Publication No. WO96/30421 (October 3, 1996)、(4) M. Sawamotoらの報告、“Ruthenium-mediated Living Radical polymerization of Methyl Methacrylate” Macromolecules, 1996, 29, 1070. などが知られている。

【0013】本発明者らは、このリビングラジカル重合法に着目し、活性化剤としてとくに遷移金属とその配位子を使用し、これらの存在下、重合開始剤を使用して、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを適宜のモノマー順にリビングラジカル重合させると、従来では適当な合成法が知られていなかった、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B型またはA-B-A型ブロック共重合体を、容易に生成できることを見出した。

【0014】遷移金属としては、Cu、Ru、Fe、Rh、VまたはNiがあり、通常、これら金属のハロゲン化物(塩化物、臭化物など)の中から、用いられる。また、配位子は、遷移金属を中心にして配位して錯体を形成するものであつて、ビピリジン誘導体、メルカプタン誘導体、トリフルオレート誘導体などが好ましく用いられる。遷移金属とその配位子の組み合わせの中でも、 Cu^{+1} -ビピリジン錯体が、重合の安定性や重合速度の面で、最も好ましい。

【0015】重合開始剤としては、 α -位にハロゲンを含有するエステル系またはスチレン系誘導体が好ましく、とくに2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸誘導体、塩化(または臭化)1-フェニル誘導体が好ましく用いられる。具体的には、臭素または塩素を分子内に1個だけ有する1官能基型として、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸メチル、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸エチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸エチル、塩化(または臭化)1-フェニルエチル、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸4-ヒドロキシブチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸4-ヒドロキシブチルなどが挙げられる。また、臭素または塩素を分子内に2個有する2官能基型として、エチレンビス(2-ブロモ-2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。

【0016】上記のリビングラジカル重合法において、重合開始剤として1官能基型のものを使用して、最初に、スチレン系モノマーを重合させてスチレン系ポリマーブロックAを生成し、つぎに、アクリル系モノマーを加えてこのモノマーの重合を続けてアクリル系ポリマーブロックBを生成させることにより、あるいは、これとは逆に、最初に、アクリル系モノマーを重合させてアクリル系ポリマーブロックBを生成し、つぎに、スチレン系モノマーを加えてこのモノマーの重合を続けてスチレ

ン系ポリマーブロックAを生成することにより、A-B型のブロック共重合体を得られる。また、このA-B型のブロック共重合体の特殊な態様として、アクリル系モノマーとして互いに組成の異なる2種のモノマーを使用し、これらを上記と同様に順次ブロック的に重合させることにより、A-B1-B2型などのブロック共重合体を得ることもできる。

【0017】また、上記のリビングラジカル重合法において、重合開始剤として1官能基型のものを使用して、最初に、スチレン系モノマーを重合させてスチレン系ポリマーブロックAを生成し、つぎに、アクリル系モノマーを加えてこのモノマーの重合を続けてアクリル系ポリマーブロックBを生成し、最後に、再びスチレン系モノマーを加えてこのモノマーの重合を続けてスチレン系ポリマーブロックAを生成すると、A-B-A型のブロック共重合体を得られる。同様に、重合開始剤として2官能基型のものを使用して、最初に、アクリル系モノマーを重合させてアクリル系ポリマーブロックBを生成し、つぎに、スチレン系モノマーを加えてこのモノマーの重合を続けて、上記ポリマーブロックBの両側にスチレン系ポリマーブロックAを生成させても、A-B-A型のブロック共重合体を得ることができる。後者の方法は、重合開始剤として1官能基型のものを使用する方法に比べて、2段階の重合で済むため、製造工程上、有利である。

【0018】このような逐次的な重合を行う場合に、後のモノマーは、前のモノマーの重合転化率が少なくとも60重量%を超えた時点、通常は80重量%以上、好ましくは90重量%以上となった時点で、加えるのがよい。前のモノマーの重合が十分に進まない段階で後のモノマーを加えると、ブロック共重合体を得られにくく、ランダム共重合体が生成するおそれがある。なお、前のモノマーの重合転化率があまりに高くなりすぎると、重合末端が失活して、重合が進行しなくなることがある。したがって、モノマー種に応じた最適の重合転化率を維持しながら、後のモノマーを添加するのが望ましい。

【0019】このようなリビングラジカル重合において、重合開始剤の使用量は、後述するように、生成するブロック共重合体の分子量などに応じて、適宜、決められる。また、遷移金属の使用量は、ハロゲン化物などの形態として、上記の重合開始剤1モルに対して、通常0.01~3モル、好ましくは0.1~1モルの割合で用いられる。さらに、その配位子は、上記の遷移金属（ハロゲン化物などの形態）1モルに対して、通常1~5モル、好ましくは2~3モルの割合で用いられる。重合開始剤と活性化剤とをこのような使用割合にすると、リビングラジカル重合の反応性、生成ポリマーの分子量などに好ましい結果が得られる。

【0020】また、このようなリビングラジカル重合に際して、重合性モノマー中の溶存酸素は取り除く必要が

ある。溶存酸素濃度が高いと、重合が進行しなくなったり、進行しても生成共重合体の分子量分布が広がったりするため、好ましくない。溶存酸素濃度を下げる方法としては、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガスを吹き込みながら攪拌する方法、不活性ガスをモノマー中にバブリングする方法、減圧脱気する方法、加熱脱気する方法などが挙げられ、これらの方法を必要により併用してもよい。操作性などを考慮して任意の方法を選択できるが、通常は窒素ガスを吹き込みながら攪拌する方法、減圧脱気する方法が望ましい。モノマー中の溶存酸素濃度としては、4ppm以下、好ましくは2ppm以下、さらに好ましくは1ppm以下であるのがよい。

【0021】このようなリビングラジカル重合は、無溶剤でも進行させることができるし、酢酸ブチル、トルエン、キシレンなどの溶剤の存在下で進行させてもよい。溶剤を用いる場合、重合速度の低下を防ぐため、重合終了後の溶剤濃度が50重量%以下となる少量の使用量とするのがよい。無溶剤または少量の溶剤量でも、重合熱の制御などに関する安全性の問題はとくになく、むしろ溶剤削減によつて経済性や環境対策などの面で好結果が得られる。また、重合条件としては、重合速度や触媒の失活の点より、70~130℃の重合温度で、最終的な分子量や重合温度にも依存するが、約20~200時間の重合時間とすればよい。

【0022】また、上記のA-B型またはA-B-A型ブロック共重合体は、全体の分子量として、数平均分子量が7万以上であることが必要で、とくに好ましくは8万以上であるのがよい。上記のブロック共重合体をこのような高い分子量に設定すると、これを架橋処理しなくても、そのままで粘着力と凝集力を満足する、すぐれた粘着特性を発揮し、とくに大きな凝集力を示すようになる。

【0023】この理由は、上記高分子量とすることにより、従来のSIS系ブロック共重合体などの場合と同様に、スチレン系ポリマーブロックAがマイクロドメイン構造をとり、いわゆる、擬似架橋構造を形成するためと思われる。事実、上記のブロック共重合体をシート状に成形し、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察すると、約100~300Å程度の大きさのマイクロドメイン構造を有していることを確認できる。これに対して、数平均分子量が7万に満たないブロック共重合体にあつては、このようなマイクロドメイン構造を確認することはできない。

【0024】なお、上記ブロック共重合体の分子量が高すぎると、無溶剤系や低溶剤量では塗作業性などの操作性に問題を生じやすい。このため、通常は、25万以下、とくに好ましくは20万以下であるのがよい。本明細書において、ブロック共重合体の数平均分子量とは、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)法によるポリスチレン換算にて求められる値を意味する。

【0025】ところで、上記A-B型またはA-B-A

型ブロック共重合体の数平均分子量〔Mn〕は、重合開始剤と重合性モノマーのモル比から、 $Mn = (\text{モノマーの分子量}) \times (\text{モノマーのモル比}) / (\text{重合開始剤のモル比})$ として、求められる。このため、理論的には、重合開始剤と重合性モノマーの仕込み比率を調節することで、生成ブロック共重合体の数平均分子量を意図的に制御することができる。重合開始剤の使用量は、上記のように決定されるが、通常は、重合性モノマーの全体に対し、0.01～10モル%の割合とするのがよい。

【0026】つぎに、上記のA-B型またはA-B-A型のブロック共重合体において、スチレン系ポリマーブロックAの割合（A-B-A型では両側のふたつのブロックAの合計）としては、ブロック共重合体全体の5～40重量%、とくに好ましくは7～30重量%であるのがよい。スチレン系ポリマーブロックAの割合が40重量%より多くなると、粘着剤に要求される粘弾性特性に欠け、粘着剤用として固すぎるポリマーとなり、また5重量%より少なくなると、粘着剤に必要な凝集力に劣るようになり、いずれも、好ましくない。

【0027】また、本発明において、上記のA-B型またはA-B-A型のブロック共重合体は、アクリル系ポリマーブロックBを構成するアクリル系モノマーの単体重合体（ホモポリマーまたはコポリマー）のガラス転移温度〔Tg〕が-20℃以下、好ましくは-30℃以下、さらに好ましくは-40℃以下であるのがよく、下限としては通常-90℃以上であるのがよい。上記単体重合体のTgが-20℃を超えると、このA-B型またはA-B-A型のブロック共重合体は、粘着力とくに非極性被着体に対する粘着力が低下し、粘着特性にすぐれた粘着剤組成物を得ることが難しくなるため、好ましくない。

【0028】本発明において、スチレン系モノマーには、スチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-メトキシスチレンなどが用いられる。これと組み合わせるアクリル系モノマーには、その単体重合体（ホモポリマーまたはコポリマー）のTgが上記範囲にある適宜のものが用いられる。通常は、アルキル基の炭素数が1～18であるアルキル（メタ）アクリレートの主モノマーとして、これに必要により改質用モノマーをアクリル系モノマー全体の40重量%以下、より好ましくは30重量%以下併用したものが用いられる。

【0029】上記の改質用モノマーとしては、とくに限定するものではないが、たとえば、（メタ）アクリルアミド、マレイン酸のモノまたはジエステル、グリシジル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、（メタ）アクリロリイルモルホリン、イソボルニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メ

タ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0030】本発明においては、上記のA-B型またはA-B-A型のブロック共重合体をそのまま粘着剤の主剤成分とすることにより、粘着特性にすぐれた非架橋型粘着剤組成物とすることができる。この非架橋型粘着剤組成物には、必要により、粘着付与樹脂、充填剤、老化防止剤、顔料などの一般の粘着剤組成物に配合される各種の添加剤を含ませることができる。

【0031】本発明の粘着シートは、支持体の片面または両面に上記の非架橋型粘着剤組成物を塗工し、必要により乾燥して、厚さが片面で通常10～100 μ mの非架橋型粘着剤組成物からなる層を形成して、テープ状やシート状などの形態としたものである。支持体としては、紙、プラスチックラミネート紙、布、プラスチックラミネート布、プラスチックフィルム、金属箔、発泡体などがある。この支持体上に塗工する手段には、ホットメルトコート、コンマロール、グラビアコート、ロールコート、キスコート、スロットダイコート、スクイズコートなどがある。片面塗工タイプのものは、支持体の反対面側に離型処理を施すことができ、両面塗工タイプのものでは、セパレータを介装することができる。

【0032】

【実施例】以下に、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。ただし、本発明は、以下の実施例にのみ限定されるものではない。なお、以下において、部とあるのは重量部を意味するものとする。

【0033】実施例1

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン55.6g（0.53モル）を加え、これに2,2'-ビピリジン2.17gを加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅0.8gを加えて、反応系を90℃に加熱し、1官能基型の重合開始剤として、2-ブロモイソ酪酸エチル1.08g（5.56ミリモル）加えて、重合を開始し、窒素気流下、90℃で20時間、加熱重合した。重合率（加熱して揮発成分を除去したポリマー重量を揮発成分を除去する前の重合溶液そのまのポリマー重量で割った値；以下同じ）が80重量%以上となったことを確認したのち、これに窒素ガスをバブリングしたブチルアクリレート444.4g（3.47モル）をラバーセプタムから添加し、90℃で10時間、加熱重合し、さらに110℃で50時間、加熱重合した。

【0034】このようにして得られたA-B型のブロック共重合体は、数平均分子量〔Mn〕が8.7万、重量平均分子量〔Mw〕が18.3万で、ポリマー分散度〔Mw/Mn〕が2.10であった。このA-B型のブロック共重合体をそのまま非架橋型粘着剤組成物とした。これを溶融して、厚さが38 μ mのポリエチレンテ

レフタレートフィルム（以下、PETフィルムという）の上にホットメルト塗布し、上記A-B型のブロック共重合体を含有する厚さが50 μ mの非架橋型粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。

【0035】実施例2

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、ブチルアクリレート400g（3.12モル）を加えて、これに2, 2'-ビピリジン1.95gを加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅0.72gを加え、反応系を110℃に加熱し、2官能基型の重合開始剤として、エチレンビス（2-ブプロモ-2-メチルプロピオネート）1.8g（5モル）を加えて、重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、110℃で28時間重合した。重合率が80重量%以上であることを確認したのち、これに減圧脱気したスチレン100g（0.96モル）をラバーセプタムから添加し、さらに、90℃で20時間、加熱重合した。

【0036】このようにして得られたA-B-A型のブロック共重合体は、数平均分子量〔Mn〕が9.7万、重量平均分子量〔Mw〕が19.6万で、ポリマー分散度〔Mw/Mn〕が2.02であった。このA-B-A型のブロック共重合体をそのまま非架橋型粘着剤組成物とした。この非架橋型粘着剤組成物を使用して、以下、実施例1と同様にして、PETフィルム上に上記のA-B-A型のブロック共重合体を含有する厚さが50 μ mの非架橋型粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。

【0037】実施例3

2段目に添加するアクリル系モノマーとして、ブチルアクリレートに代えて、ブチルアクリレートと2-エチルヘキシルアクリレートとの重量比50:50の混合モノマー（コポリマーのガラス転移温度-63℃）を同量使用した以外は、実施例1と同様にして、A-B型のブロック共重合体を得た。

【0038】このブロック共重合体は、数平均分子量〔Mn〕が8.6万、重量平均分子量〔Mw〕が18.2万で、ポリマー分散度〔Mw/Mn〕が2.12であった。このA-B型のブロック共重合体をそのまま非架橋型粘着剤組成物とした。この非架橋型粘着剤組成物を使用して、以下、実施例1と同様にして、PETフィルム上に上記のA-B型のブロック共重合体を含有する厚さが50 μ mの非架橋型粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。

【0039】実施例4

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン38.5g（0.37モル）を加え、これに2, 2'-ビピリジン1.5gを加えて、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅0.55gを加えて、反応系を90℃に加熱し、1官能基型の重合開始剤として2-ブプロモ-イソ酪酸エチル0.75g（3.85ミリモル）加えて、重合を開始し、窒素気流下、90℃で20時間、加熱重合した。重合率が80重量%以上となったことを確認したのち、これに窒素ガスをバブリングしたブチルアクリレート415.39g（3.24モル）とメチルメタクリレート46.15g（0.44モル）との混合モノマー（コポリマーのガラス転移温度-45℃）をラバーセプタムから添加し、90℃で10時間、加熱重合し、さらに110℃で70時間、加熱重合した。

【0040】このようにして得られたA-B型のブロック共重合体は、数平均分子量〔Mn〕が12.3万、重量平均分子量〔Mw〕が27.2万で、ポリマー分散度〔Mw/Mn〕が2.21であった。このA-B型のブロック共重合体をそのまま非架橋型粘着剤組成物とした。この非架橋型粘着剤組成物を用いて、以下、実施例1と同様にして、PETフィルム上に上記のA-B型のブロック共重合体を含有する厚さが50 μ mの非架橋型粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。

【0041】比較例1

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン55.6g（0.53モル）、ブチルアクリレート444.4g（3.47モル）を加え、これに2, 2'-ビピリジン2.17gを加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅0.8gを加え、反応系を90℃に加熱し、1官能基型の重合開始剤として2-ブプロモ-イソ酪酸エチル1.08g（5.56ミリモル）加えて、重合を開始し、窒素気流下、90℃で60時間、加熱重合した。

【0042】このようにして得られたランダム共重合体は、数平均分子量〔Mn〕が8.5万、重量平均分子量〔Mw〕が15.8万で、ポリマー分散度〔Mw/Mn〕が1.96であった。このランダム共重合体をそのまま非架橋型粘着剤組成物とした。この非架橋型粘着剤組成物を使用して、以下、実施例1と同様にして、PETフィルム上に上記のランダム共重合体を含有する厚さが50 μ mの非架橋型粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。

【0043】比較例2

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン100g（0.96モル）を加え、これに2, 2'-ビピリジン3.9gを加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅1.43gを加えて、反応系を90℃に加熱し、1官能基型の重合開始剤として、2-ブプロモ-イソ酪酸エチル1.95g（10ミリモル）加えて、重合を開始し、窒素気流下、90℃で20時間、加熱重合した。重合率が80重量%以上となったことを確認したのち、これに窒素ガスをバブリングしたブチルアクリレー

ト400g (3.12モル)をラバーセプタムから添加し、90℃で10時間、加熱重合し、さらに110℃で20時間、加熱重合した。

【0044】このようにして得られたA-B型のブロック共重合体は、数平均分子量〔Mn〕が4.7万、重量平均分子量〔Mw〕が7.9万で、ポリマー分散度〔Mw/Mn〕が1.68であった。このA-B型のブロック共重合体をそのまま非架橋型粘着剤組成物とした。この非架橋型粘着剤組成物を使用して、以下、実施例1と同様にして、PETフィルム上に上記のA-B型のブロック共重合体を含有する厚さが50μmの非架橋型粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。

【0045】比較例3

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン250g (2.4モル)を加え、これに2,2'-ビピリジン2.17gを加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅0.8gを加えて、反応系を90℃に加熱し、1官能基型の重合開始剤として、2-ブロモイソ酪酸エチル1.08g (5.56ミリモル)加えて、重合を開始し、窒素気流下、90℃で48時間、加熱重合した。重合率が80重量%以上となったことを確認したのち、これに窒素ガスをバブリングしたブチルアクリレート250g (1.95モル)をラバーセプタムから添加し、90℃で10時間、加熱重合し、さらに110℃で25時間、加熱重合した。

【0046】このようにして得られたA-B型のブロック共重合体は、数平均分子量〔Mn〕が8.8万、重量平均分子量〔Mw〕が17.7万で、ポリマー分散度〔Mw/Mn〕が2.01であった。このA-B型のブロック共重合体をそのまま非架橋型粘着剤組成物とした。この非架橋型粘着剤組成物を使用して、以下、実施例1と同様にして、PETフィルム上に上記のA-B型のブロック共重合体を含有する厚さが50μmの非架橋型粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。

【0047】比較例4

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプ

タムを備えた4つ口フラスコに、スチレン55.56g (0.53モル)を加え、これに2,2'-ビピリジン2.17gを加えて、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅0.8gを加えて、反応系を90℃に加熱し、1官能基型の重合開始剤として、2-ブロモイソ酪酸エチル1.08g (5.56ミリモル)加えて、重合を開始し、窒素気流下、90℃で20時間、加熱重合した。重合率が80重量%以上となったことを確認したのち、これに窒素ガスをバブリングしたブチルアクリレート222.2g (1.73モル)とメチルメタクリレート222.2g (2.11モル)との混合モノマー(コポリマーのガラス転移温度4℃)をラバーセプタムから添加し、90℃で10時間、加熱重合し、さらに110℃で50時間、加熱重合した。

【0048】このようにして得られたA-B型のブロック共重合体は、数平均分子量〔Mn〕が8.7万、重量平均分子量〔Mw〕が16.7万で、ポリマー分散度〔Mw/Mn〕が1.92であった。このA-B型のブロック共重合体をそのまま非架橋型粘着剤組成物とした。この非架橋型粘着剤組成物を使用して、以下、実施例1と同様にして、PETフィルム上に上記のA-B型のブロック共重合体を含有する厚さが50μmの非架橋型粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。

【0049】上記の実施例1～4および比較例2～4のA-B型またはA-B-A型のブロック共重合体について、全体の数平均分子量〔Mn〕、スチレン系ポリマーブロックAの比率、アクリル系ポリマーブロックBを構成するアクリル系モノマーの単独重合体(ホモポリマーまたはコポリマー)のガラス転移温度〔Tg〕を、まとめて、表1に示した。なお、上記のガラス転移温度〔Tg〕は、「Polymer Handbook」第4版(Brandup Immergut Grulke 編、Interscience発行)に準じて、求めたものであり、コポリマーについては、Foxの式にしたがって、算出した。

【0050】

表1

	全体のMn (万)	スチレン系ポリマー ブロックAの比率 (重量%)	アクリル系モノマーの 単独重合体のT _g (℃)
実施例1	8.7	11	-55
実施例2	9.7	20	-55
実施例3	8.6	11	-63
実施例4	12.3	8	-45
比較例2	4.7	20	-55
比較例3	8.8	50	-55
比較例4	8.7	11	4

【0051】つぎに、上記の実施例1～4および比較例1～4の各粘着シートについて、下記の方法により、粘着力および保持力（凝集力）を測定した。これらの測定結果は、表2に示されるとおりであった。

【0052】＜粘着力＞粘着シートを幅20mm、長さ100mmに切断し、これを被着体としてのSUS-304板上に重さ2Kgのゴムローラを1往復させて圧着したのち、30分後に23℃、65%RHの雰囲気下で300mm/分の速度で剥離し（180°剥離）、その剥離に要

する力を測定した。

【0053】＜凝集力＞粘着シートを幅10mm、長さ20mmの接着面積でフェノール樹脂板に接着し、60℃で20分放置したのち、フェノール樹脂板を垂下して、粘着シートの自由末端に500gの均一荷重を負荷し、60℃において粘着シートが落下するまでの時間（分）を測定した。

【0054】

表2

	粘着力 (N/20mm幅)	保持力 (分)
実施例1	5.6	>120
実施例2	5.8	>120
実施例3	3.8	>120
実施例4	6.5	>120
比較例1	凝集破壊	5
比較例2	5.1	48
比較例3	タックなし	—
比較例4	タックなし	—

【0055】上記の表2から明らかなように、実施例1～4の各粘着シートは、いずれも、粘着力と凝集力を満足する、とくに凝集力の大きい、すぐれた粘着特性を示すものであることがわかる。これに対し、ランダム共重合体を使用した比較例1の粘着シート、スチレン系ポリマーブロックAの比率が高すぎるブロック共重合体を使用した比較例3の粘着シート、アクリル系ポリマーブロックBを構成するアクリル系モノマーの単独重合体のガラス転移温度が高すぎるブロック共重合体を使用した比較例4の粘着シートは、いずれも、粘着剤としての特性に著しく劣っている。また、数平均分子量が低すぎるブロック共重合体を使用した比較例2の粘着シートでは、

凝集力に著しく劣っている。

【0056】

【発明の効果】以上のように、本発明は、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B型またはA-B-A型のブロック共重合体であって、その全体の数平均分子量、スチレン系ポリマーブロックAの使用比率およびアクリル系ポリマーブロックBを構成するアクリル系モノマーの単独重合体のガラス転移温度が特定範囲に入る上記ブロック共重合体を、リビングラジカル重合法により無溶剤または少量の溶剤を用いて生成し、これを架橋処理しないでそのまま粘着剤の主剤成分としたことにより、安全性や経済的な

どの問題を生じることなく、粘着力と凝集力を満足する、すぐれた粘着特性を発揮し、またアクリル系モノマーの選択により粘着剤組成のバリエーション化も容易で

ある非架橋型粘着剤組成物およびその製造方法と粘着シートを提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 土井 知子
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

Fターム(参考) 4J004 AA07 AA10 AB01 CA08 CB01
CB02 CB04 CC02 CC03 EA05
GA01 GA02
4J040 DM001 GA07 JA09 JB09
LA02 QA01